

**No English title available.**

Patent Number: DE19638068  
Publication date: 1998-03-19  
Inventor(s): MUEHLBAUER ERNST (DE)  
Applicant(s): MUEHLBAUER ERNST (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19638068  
Application Number: DE19961038068 19960918  
Priority Number(s): DE19961038068 19960918  
IPC Classification: A61K6/02; A61K6/00; A61C5/00; A61C5/04  
EC Classification: A61K6/083M, A61C5/00, C04B28/28  
Equivalents: ☐ EP0930865 (WO9811862), B1, ☐ WO9811862

---

**Abstract**

---

The invention concerns a dental restoration composition which consists of a mixture in the form of a liquid paste which comprises a polymerizable resin mixture containing one or a plurality of polymerizable acids, a filler mixture and a light-hardening starter system. The invention further concerns a method of introducing this composition directly into the dental cavity using a suitable application instrument with a thin canula and hardening the composition in the tooth by exposure to light.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2



DEUTSCHES  
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: 196 38 068.5

②② Anmeldetag: 18. 9. 96

④③ Offenlegungstag: 19. 3. 98

DE 196 38 068 A 1

⑦① Anmelder:

Mühlbauer, Ernst, 22547 Hamburg, DE

⑦④ Vertreter:

Müller, Schupfner & Gauger, 21244 Buchholz

⑦② Erfinder:

gleich Anmelder

⑤④ Zusammensetzung und Methode zur Zahnrestaurierung

⑤⑦ Es wird eine Zusammensetzung zur Zahnrestaurierung bereitgestellt, die aus einer Mischung in der Form einer dünnflüssigen Paste besteht, die eine polymerisierbare Harzmischung, enthaltend eine oder mehrere polymerisierbare Säuren, eine Füllstoffmischung und ein lichthärtendes Startersystem umfaßt, und die Methode, durch ein geeignetes Applikationsgerät mit dünner Kanüle diese Zusammensetzung in die Zahnkavität direkt einzubringen und im Zahn durch Belichtung zu härten.

DE 196 38 068 A 1

Die Erfindung betrifft lichthärtbare Zusammensetzungen, sogenannte polymerisierbare Zemente im Folgenden Compomere genannt und ein Verfahren zu deren direkten Applikation in eine Zahnkavität.

5 Nachdem Amalgame aufgrund der Quecksilberbelastung immer weniger eingesetzt werden, nimmt die Bedeutung von Kunststofffüllungen zur Restaurierung eines Zahns zu. Hierzu werden insbesondere hochviskose Pasten eingesetzt. Materialien wie sie unter anderem in EP 0 486 775 beschrieben werden, bestehen aus einer Harzmatrix und einer Füllstoffmischung, die eine sehr feste Konsistenz ergeben. Andere Mischungen enthalten neben der üblichen Harzmischung zusätzlich polymerisierbare Säuren und als Füllstoffzusatz Ionen freisetzende  
10 Füllstoffe z. B. Glasionomer-Zementmischungen, wie in EP 0 21 958 beschrieben. Ausführungsbeispiele betreffend die polymerisierbaren Säuren sind unter anderem in EP 0 554 890, EP 0 425 200 und EP 0 234 934 beschrieben. Die Pasten, die sich daraus ergeben, sind standardmäßig sehr fest, ja zum Teil sogar stopfbar. Daraus ergeben sich Applikationsinstrumente, wie z. B. in EP 0 657 143 beschrieben, die aus einer Kolbenspritze bestehen, die eine verengungsfreie Ausbringöffnung aufweist.

15 Es sind auch dünnflüssige Systeme bekannt, die sich aber nur als Befestigungszemente eignen, wie z. B. in EP 0 486 774 beschrieben.

In US 5 247 379 wird eine Composite-Mischung beschrieben. Sie enthält 30—70% Aerosile bezogen auf die Füllstoffmenge, mindestens insgesamt 30% Füllstoff und eine in Composites üblicherweise verwendete Harzmischung. Eine Paste mit einem so großen Aerosil-Anteil ist schwer herzustellen und hat aufgrund des hohen  
20 Aerosilanteils einen geringen Gesamtfüllstoffanteil und damit einen hohen Schrumpf.

Es besteht daher die Aufgabe, eine Mischung in der Konsistenz einer fließfähigen Paste zur Restaurierung eines Zahns herzustellen, die durch eine dünne Kanüle direkt in die Kavität appliziert werden kann und die trotz fließfähiger Konsistenz möglichst schrumpfarm sein soll.

Die vorliegende Erfindung ist durch den Hauptanspruch definiert. Die Unteransprüche beziehen sich auf  
25 bevorzugte Ausführungsformen.

Die Erfindung stellt eine Zusammensetzung bereit aus einer dünnfließenden Paste und ein Verfahren, diese durch eine Kanüle direkt in die Kavität zu applizieren. Diese Mischung besteht aus einer lichthärtbaren Harzmatrix, die polymerisierbare Säure enthält und einer Füllstoffmischung, die unter anderem einen Ionen freisetzenden Füllstoff enthält.

30 Überraschenderweise ist ein solches System auch zu realisieren, wenn die Füllstoffmischung nur einen wesentlich geringeren Anteil an mikrofeinem Siliciumdioxid enthält als in US 5 547 379 beschrieben. Damit kann der Gesamtfüllstoffgehalt heraufgesetzt werden und das Produkt ist leichter herzustellen. Hinzu kommt, daß die Compomer-Zusammensetzung mit ihrem relativ zu einem Composite veränderten Eigenschaftsprofil für diesen Zweck besonders geeignet ist. Hier kommt z. B. die Eigenhaftung an der Zahnschubstanz in Zusammenhang mit  
35 der erhöhten Fließfähigkeit besonders gut zum Tragen. Besonders vorteilhaft ist es auch, daß durch Expansion der Schrumpfung praktisch aufgefangen wird.

Auch die Fluoridfreisetzung, die das Material bakterio statisch macht, bringt diesem Material gegenüber einem normalen fließfähigen Composite Vorteile.

Die Fließfähigkeit der Mischung und das entsprechende Applikationsinstrument ermöglichen es, auch die  
40 kleinsten Risse und Höhlen innerhalb der Kavität 100%ig auszufüllen. Da diese Mischungen sehr fließfähig sind, ist eine Aushärtung in mehreren Schichten ohne Probleme möglich. Dadurch und insbesondere durch den Einsatz von Verbindungen aus der Klasse der polymerisierbaren Zementmischungen ist es möglich, eine Restauration fast ohne Randspalt und ohne innere Hohlräume zu gewährleisten.

Auch eine Applikation durch eine enge Öffnung hindurch ist mit dieser Technik möglich.

45 Als Applikationsinstrument bieten sich neben einer Spritze mit aufgesetzter auswechselbarer Kanüle, siehe Abb. 1, auch solche Container an, die in sich schon eine feine Kanüle aufweisen, siehe Abb. 2; ferner auch wie z. B. in DE 8 528 512 beschrieben, siehe Abb. 3, und auch die in US 5 336 088 aufgezeigte Applikationsformen.

Der Durchmesser der Kanüle bzw. der Austrittsöffnung ist kleiner 1,3 mm und liegt bevorzugt zwischen 0,2 und 0,6 mm, besonders bevorzugt 0,4—0,55 mm.

50 Für die Harzmischung eines derartigen fließfähigen Compomers sind alle gängigen (Meth)-Acrylate geeignet, insbesondere Methacrylate bzw. Dimethacrylate wie Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]dimethylmethan (BisGMA), Ethylenglycoldimethacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, tetraethylenglycoldimethacrylat, Diurethandimethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxypropandimethacrylat, Dihydroxypropanmethacrylat (GMA), ethoxyliertes Bisphenol A dimethacrylat, Bisphenol A dimethacrylat, Butandiol dimethacrylat, Hexandiol dimethacrylat, Dekandiol dimethacrylat, Dodekandiol dimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethylpropantrimethacrylat, Tetramethylolamido-n-pentan.

Als polymerisierbare Säuren eignen sich methacrylierte Polyacrylsäuren, methacrylierte Oligo bzw. Polymaleinsäuren, wie aus EP 0 218 248 bekannt, methacrylierte Phosphate, Phosphonate, Diphosphonate und Diphosphonate insbesondere mit Hydroxyethylmethacrylat oder mit Dihydroxypropanmethacrylat veresterte  
60 Phosphonate und Phosphate sowie entsprechende Sulfate.

Auch partiell mit HEMA oder GMA veresterte Fumarsäure, Maleinsäure, Itakonsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Pyromillitsäure oder Benzoltricarbonsäure sind geeignet.

Es können statt des zitierten Ethylenglycol- (= HEMA) oder Glycerinspacers (= GMA), der die Verbindung  
65 zwischen der Säuregruppe und der Methacrylatgruppe darstellt, auch länger-kettige Spacer verwendet werden. Als Starter sind besonders  $\alpha$ -Diketone in Zusammenhang mit Aminen geeignet.

Die Füllstoffmischung enthält 1—10% bevorzugt 1—5% eines mikrofeinen Siliciumdioxids. Geeignet sind pyrogene Kieselsäuren mit einer Oberfläche von 50—300 m<sup>2</sup>/g. Die Primärteilchengröße beträgt 40—150 nm.

Besonders bevorzugt sind kolloidale Kieselsäuren mit einer Oberfläche von 100–300 m<sup>2</sup>/g mit hydrophobierter Oberfläche. Es sind aber auch Fällungskieselsäuren geeignet.

Der größere Teil der Füllstoffmischung enthält einen Ionen freisetzenden Füllstoff, bevorzugt einen Fluorid und Kationen freisetzenden Füllstoff.

Besonders bevorzugt sind die Pulver von Ionomerzementen wie sie klassisch in GB 1 504 520 oder GB 1 316 129 beschrieben sind, wobei sich fluoridangereicherte Formen mit bis zu 20% Fluorid besonders gut eignen.

Auch Ionomerzemente mit röntgenopaken Elementen z. B. Barium, Lanthan, Zirkon, Zink oder das in EP 0244959 beschriebene Strontium sind einsetzbar. Die Korngröße eines derartigen Ionomerzementes sollte zwischen 0,5–10,0 µm mittlerer Korngröße liegen, bevorzugt zwischen 0,7 und 6,0 µm mittlerer Korngröße.

Der Füllstoff kann in silanisierter ggf. auch unsilanisierter Form vorliegen.

Als inerte, röntgenopake Füllstoffe können inerte d. h. hydrolysestabile Gläser eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Bariumaluminumsilikatgläser oder auch Strontiumaluminumsilikatgläser der Korngröße 0,5–8 µm mittlerer Korngröße bevorzugt 0,7–4,0 µm, die bevorzugt in silanisierter Form eingearbeitet werden sollten.

Auch andere röntgenopake Füllstoffe, wie Oxide und Fluoride von Seltenen Erden sind einsetzbar.

Beispiele geeigneter fließfähiger Mischungen gemäß der Erfindung sind:

#### Mischung I

Bernsteinsäuremonomethacrylester	15%
Hexandioldimethacrylat	18%
Hydroxyethylmethacrylat	4,7%
Ionomer Glas von der Firma ITC*	50%
Barium Glas von der Firma Schott #	10%
Aerosil R972 von der Firma Degussa	2%
Campherchinon	0,1%
Amin	0,3%

\*) mittlere Korngröße 4 µm  
#) mittlere Korngröße 1 µm

#### Mischung II

Butandioldimethacrylat	15%
Bis-(2-Methacryloxyethyl)phosphat	9%
Triethylenglycoldimethacrylat	8%
Hydroxyethylmethacrylat	7%
Barium-Ionomer Glas von der Firma ITC*	50%
Glasionomer Type II der Firma Shofu	10%
Aerosil R972 von der Firma Degussa	1,6%
Campherchinon	0,1%
Amin	0,3%

\*) mittlere Korngröße 1 µm.

Zur Applikation wird die dünnfließende Mischung I oder II direkt in die Kavität eingegeben. Sie verteilt sich dort selbständig durch leichtes Bewegen als dünne Schicht. Diese kann dann mit sichtbarem Licht ausgehärtet werden. Eine zweite Schicht der Compomermischung wird hinzugefügt, und es erfolgt abermals eine Lichthärtung. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis die gesamte Kavität ausgefüllt ist. Vorteilhafter ist, die Kavität vorher mit einem Haftvermittler z. B. SOLIST® der Firma DMG, Hamburg einzupinseln. Danach erfolgt eine Schichtung wie oben beschrieben.

Dies ist in Abb. 4 dargestellt, worin (1) Zahnschmelz und (4) Dentin sind, (2) die Haftvermittler-Schicht und (3) die fließfähige Zusammensetzung (Compomer) in aufgetragenen Schichten darstellen.

Eine weitere Möglichkeit dieses Verfahrens zu verfeinern, besteht darin, die Kavität nur bis zum Dentinrand mit dem fließfähigen Compomer zu füllen und darauf eine Schicht eines stopfbaren Composites oder Compomers zu geben und wieder mit Licht zu härten. Als obere Schicht wird hier bevorzugt ein Composite eingesetzt, z. B. Ecusit® Composite von der Firma DMG. Bei dieser Methode gibt es auch die Möglichkeit, mit zwei verschiedenen Haftvermittlern für Dentin und Schmelz zu arbeiten.

Dies ist in Abb. 5 dargestellt, worin (1), (3) und (4) die gleiche Bedeutung wie in Abb. 4 haben, und (2a), (2b) zwei verschiedene Haftvermittler sowie (5) ein stopffähiges Composite darstellen.

Diese Technik ist für alle Kavitätenklassen anwendbar. Die Kombination von zwei Materialien unterschiedlicher Konsistenz bewährt sich vor allem in Klasse II Kavitäten, selbst wenn ein approximaler Anteil im Dentin liegt.

Bei den %-Angaben der Beschreibung handelt es sich stets um Gew. %-Angaben.

1. Zusammensetzung zur Zahnrestaurierung bestehend aus einer Mischung in der Form einer dünnflüssigen Paste aus
  - (a) 25—60 Gew% polymerisierbare Harzmischung enthaltend 3—90 Gew% einer oder mehrerer polymerisierbaren Säuren,
  - (b) 40—75 Gew% einer Füllstoffmischung, enthaltend 1—10 gew% mikrofeines Siliciumdioxid, 10—99 Gew.% ionenfreisetzenden Füllstoff und 0—80 Gew% inerten röntgenopaken Füllstoff,
  - (c) lichthärtendes Startersystem.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin die Harzmischung 10—50% polymerisierbare Säuren enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, worin die polymerisierbaren Säuren als Säuregruppen Carboxylgruppen, Phosphatreste, Phosponatreste, Schwefelsäurereste und/ oder Sulfonatreste enthalten.
4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Molekulargewicht der polymerisierbaren Säuren kleiner als 1000 ist.
5. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die polymerisierbare Säure als polymerisierbare Komponente Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthält.
6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der ionenfreisetzende Füllstoff Fluorid freisetzt.
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der ionenfreisetzende Füllstoff ein Calcium-Aluminium-Fluor-Silikat ist.
8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Füllstoffmischung mindestens 50% ionenfreisetzenden Füllstoff enthält.
9. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der ionenfreisetzende Füllstoff silanisiert ist.
10. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das mikrofeine Siliziumdioxid pyrogene Kieselsäure ist.
11. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin die Füllstoffmischung 1—5% mikrofeines Siliciumdioxid enthält.
12. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin der inerte Füllstoff silanisiert ist.
13. Verfahren zur Füllung einer Zahnkavität gekennzeichnet durch das Einbringen einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 aus einem Container durch eine schmale Kanüle direkt in die Kavität und Lichthärten der Zusammensetzung im Zahn.
14. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Container aus einer Spritze mit aufgesetzter Kanüle besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Container aus einem Einmalbehältnis mit schmaler, länger Austrittsöffnung besteht.
16. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Container mittels eines Applikationsgerätes in die Kavität entleert wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, worin vorab die Kavität mit einem Haftvermittler vorbereitet wird,
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13—16, worin vorab die Kavität im Dentin- und Schmelzbereich mit zwei unterschiedlichen Haftvermittlern vorbereitet wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, worin die dünnflüssige Mischung nur das Dentin ersetzt und darauf ein an sich bekannter polymerisierbarer Zement oder ein an sich bekanntes Composite einer festen Konsistenz geschichtet wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Abbildung 1

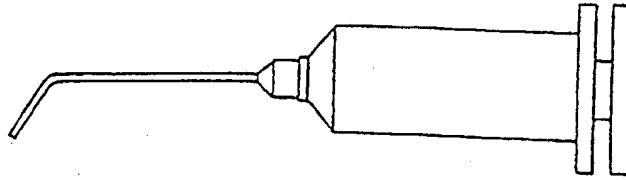
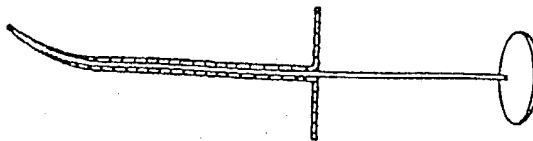


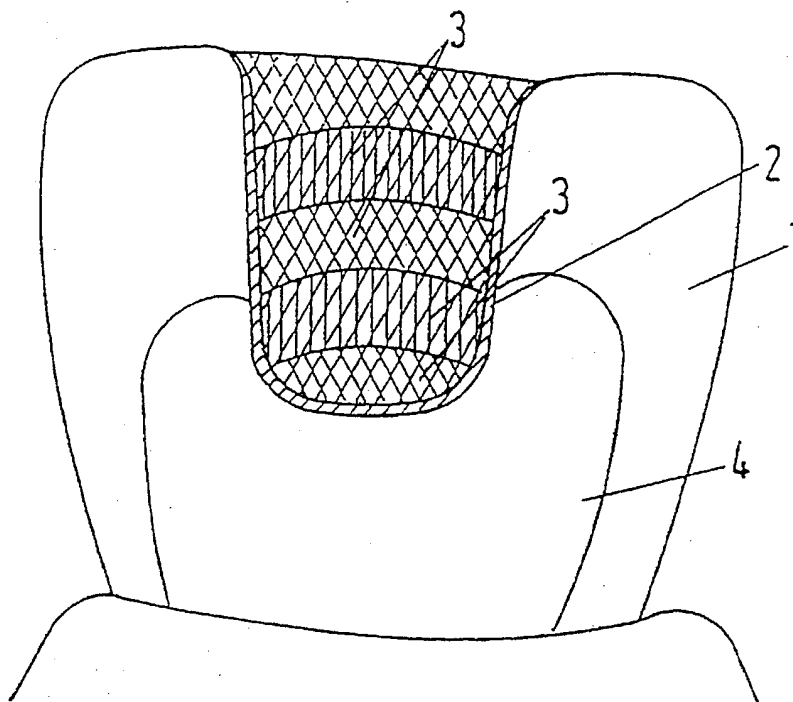
Abbildung 2



Abbildung 3



## Abbildung 4



### Abbildung 5

